

### 国際事務局



# 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

í	(11)	国際公開番号	WO 94/26530
A1			
	(43)	国際公開日	1994年11月24日(24.11.94)
(11. 05. 3) 3) 3) 3) 3)		(74) 代理人 弁理士 投村 皓,外(ASAMURA 〒100 東京都千代田区大季町2丁 Tokyo.(JP) (81) 指定国 JP. US. 欧州特許(AT. BE. GR. IE. IT. LU. MC. NI 黍付公開書類	<b>目2番1号 新大手町ビ≈331</b> CH, DE, DK, ES, FR, GB,
3	J P94/00	JP94/00761 (11. 05. 94)  JP JP JP JP JP JP JP	(43) 国際公開日  JP94/00761 (74) 代理人

### (54) Title: INK JET RECORDING SHEET

(54) 発明の名称

インクジェット記録シート

(57) Abstract

This invention provides an ink jet recording sheet having a high ink absorptivity, capable of providing an image of a high density and a good sharpness and recorded dots of a substantially perfect circularity, and having a high water-resistance. A component of an ink receiving layer of this sheet consists mainly of non-spherical cationic colloidal silica, and this ink receiving layer is composed of a layer of coating formed by contour painting a surface of a substrate, in which sheet a total quantity of charge of cations is specified, a polyvinyl amine copolymer-containing substrate being used. Preferably, the non-spherical cationic colloidal silica consists of acicular or columnar cationic colloidal silica.

インクの吸収性に優れ、画像濃度や鮮明性が高く、真円に近い記録ドットが得られ、更に耐水性の優れたインクジェット記録シートを提供する。インク受理層成分として非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とされた塗屑からなる該シートであり、更に、総カチオンで含有支持体を使用する。好ましくは、非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状又は柱状のカチオン性コロイダルカである。

情報としての用途のみ

PCTに基ついて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

CZ チェッコ共和国 DE ドイツ DK デンマーク EE エストニア AM 7" 11 4 ... 7 KP 朝鲜民主主義人民共和国 オーストリア オーストラリア バルバドス PL ボーランド PT ボルトガル KR 大韓民国 KZ カザフスタン LI リヒテンシュタイン ΑU ボルトガル ルーマニア BB RO ベルギーファソ 山 リヒアンシュタ LK スリランカ LT リトアニア LU ルクセンブルク LV ラトフィア ΒE スペイン フィンランド フランス ES ロシア連邦 スータン RU BF ブルキナッ BG ブルカリア SD SE スウェーデン BJ SI SK SN TD TG TJ ブラジル ベラルーシ BR スロヴァキア共和国 セネガル モルドバ カナダ 中央アフリカ共和国 CA CF CG MG マタガスカル ML マリ ギリシャ インカリー アイリー イタリー ファート トーコ タジキスタン トリニダード トパコ ウクライナ MN モンゴル MR モーリタニア HU CH スイス IE IT MR モーリタニ MW マラウイ NE ニジェール NL オランダ NO ノルウェー CI コード・ジホケール CM カメルーン CN 中国 日本 US 米国 UZ ウズベキスタン共和国 VN ヴィェトナム KE コスロウァキテ キルギスタン

#### 書 明 細

# インクジェット記録シート

#### 〔技術分野〕 5

10

25

本発明は、インクジェット記録シートに関するもので あり、更に詳しくは、インクの滲みムラがなくインクの 吸収性に優れ、記録された画像の濃度や鮮明性が高く、 真円に近い記録ドットが得られ、更に、記録ドットの耐 水性に優れた微塗工タイプのインクジェット記録シート に関するものである。

## 〔背景技術〕

インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりイ ンクの微小液滴を飛翔させて紙等の記録シートに付着さ せ、画像、文字等の記録を行なうものであるが、高速、 15 低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、 現像一定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形 及びカラー画像等の記録装置として種々の用途において 急速に普及している。更に、多色インクジェット方式に より形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラ 20 - 写真方式による印画に比較して、遜色のない記録を得 ることが可能である。又、作成部数が少なくて済む用途 においては、写真技術によるよりも安価であることから フルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。 このインクジェット記録方式で使用される記録シート

としては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコーテッド紙を使うべく、装置やインク組成の面から努力がなされてきた。しかし、装置の高速化・高精細化或はフルカラー化等インクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、記録シートに対してもより高度な特性が要求されるようになった。

即ち、当該記録シートとしては、記録ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早くて記録ドットが重なった場合においてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、記録ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、且つ周辺が滑らかでぼやけないこと等が要求される。

インクジェット記録シートの形態としては、所謂、上質紙・ボンド紙等に代表される普通紙タイプと上質紙等の紙、合成紙、合成樹脂フィルム等の支持体面上にインク受理層を設けた塗工タイプに大別される。

塗工タイプには、1~10g/m²程度の低塗工タイプ、 10~20g/m²程度の中塗工タイプ、20g/m²以上の高 塗工タイプの各インクジェット記録シートがある。

特に、近年に至っては、低塗工タイプでも下限の塗工量 0.5~5.0 g/m²の微塗工タイプが普通紙に近いものとなり、外観的にも、取扱いとしても好ましく、この微塗工タイプが望まれてきている。しかし、カラー記録の場合は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単の場合は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単色記録だけでなく、これらの色を重ねて重色記録され、

インク付着量が極めて多くなるため、微塗工タイプの場合は、塗工層でインクが吸収しきれなくなることから、 比較的低サイズ度の原紙を使用して、支持体の原紙自体 で付着インクの一部を吸収させる必要がでてきている。

- 5 インク吸収性が高く、良好な記録ドット形状が得られるインクジェット記録シートとして、特開昭60-63191号公報がある。同公報は、被記録材(インクジェット記録シート)の表層が充填材と繊維質材料とが混在してなることを特徴としている。ここでは、繊維質10 材料からなる基材と、該基材の表面にごく薄く散布されたように付着した充填材粒子とを有することを記載している。しかし、同公報では表層の充填材と繊維質材料が表層で露呈している状態について触れていない。
- 15 これらの問題を解決するために、特公平3-26665号公報には、坪量60g/m²基準のステキヒトサイズ度が4秒以下の基紙上に、微粒シリカと水溶性高分子バインダーとを含む塗工層を設けたインクジェット記録用紙の例が開示され、特開昭59-38087号公収収層を設けたインクジェット記録材の例が開示され、特開昭59-9516号公報には、ステキヒトサイズ度0~5秒の原紙にポリビニルピロリドン等を含浸したインクジェット記録用紙の例が開示されている。
- 25 又、本出願人によるインクジェット記録シートに、特

開平5-221115号公報がある。同公報は、支持体 の片面にインク受理層、裏面にバックコート層を設けた インクジェット記録シートであり、該インク受理層が、 澱粉粒子又はその化工澱粉粒子、又は特定のエチレン酢 5 酸ビニル共重合体樹脂の1種以上、且つカチオン性染料 定着剤を含有し、該定着剤が該記録シートの単位面積当 りでカチオン荷電量 0 . 2 ~ 4 0 meq. / m<sup>2</sup>となるように 含有されているものである。その目的は、高い画像濃度、 優れたインク吸収性、重色部でのニジミ出しの減少、黄 変色防止、カールの抑制等である。しかしながら、同公 10 報のインク受理層は、該定着剤によるカチオン荷電量規 定と特定の素材を必須成分とするものであり、特定粒子 を用い、且つ単位重量当りのインクジェット記録シート のカチオン荷電量に対する示唆がない。

- 更に、染料の耐水性を改良するため、種々の提案がなされている。例えば、特開昭56-84992号公報にはポリカチオン高分子電解質を表面に含有させる方法、特開昭55-150396号公報には水性インク中の染料とキレートを生成する耐水化の方法が開示されている。
   又、染料の耐水性と耐光性を共に改良するために、特開昭60-11389号公報には塩基性オリゴマーを含有
- 昭 6 0 1 1 3 8 9 号公報には塩基性オリゴマーを含有したことを特徴とするインクジェット記録シートが開示されている。ポリビニルアミン共重合体を用いた例としては、特開昭 6 4 8 0 8 5 号公報にはカチオン性ポリ マー又はその塩(ポリビニルアミン誘導体)を含有させ

10

25

て耐水性及び耐光性を向上させた被記録材(インクジェット記録シート)が開示されている。しかし、該ポリビニルアミン誘導体は、実質的に(メタ)アクリル酸モノマー単位を含むことのない重合体又は共重合体である。

- 15 本発明の目的は、インクジェット記録シートでも、微 塗工タイプのインクジェット記録シートであり、インク の滲みムラがなくインク吸収性に優れ、記録された画像 の濃度や鮮明性が高く、真円に近い記録ドットが得られ、 更に、記録ドットの耐水性に優れたインクジェット記録 20 シートを得ることを目的とするものである。

# 〔発明の開示〕

本発明者らは、上記に鑑み鋭意研究した結果、インクの 溶みがなくインク吸収性に優れ、記録された画像の 濃度が高く、真円に近い記録ドットが得られ、更に、記録ドットの耐水性に優れたインクジェット記録シートを発

明するに至った。

即ち、第1発明におけるインクジェット記録シートは、 支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット 記録シートにおいて、該インク受理層が、非球状カチオ ン性コロイダルシリカを主体とする塗層であり、且つ該 支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量 0.5~ 5.0g/m²の塗層である。

輪郭塗工された塗層は、支持体表面に70%以上の被 覆率で被覆された塗層である。

- 10 インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーを主体とする組成物で構成されてなる。 インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ 100重量部に対してバインダーが5~20重量部である。
- 15 インク受理層が、4~20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上に塗工して得られる。インク受理層が、4~10重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで塗工して得られる。
- 20 インク受理層が、10~20重量%からなる塗液濃度 のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーターで塗 工して得られる。

インク受理層が、10~20重量%からなる塗液濃度 のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロール 25 コーターで塗工して得られる。

非球状カチオン性コロイダルシリカは、針状或は柱状のものである。

又、第2発明におけるインクジェット記録シートは、 支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット 記録シートにおいて、該インク受理層成分が非球状カチ オン性コロイダルシリカを主体とし、該インク受理層が 該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量 0.5 ~5.0g/m²の塗層であり、且つ該記録シートの総カチ オン荷電量が 0.5~20meq./100gである。

10 輪郭塗工された塗層が、支持体表面に70%以上の被覆率で被覆された塗層である。

インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ 及びバインダーを主体とする組成物で構成されてなる。

インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ 15 100重量部に対してバインダーが5~20重量部であ る。

インク受理層が、 4 ~ 2 0 重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を塗工して得られる。

インク受理層が、 4 ~ 1 0 重量 % からなる塗液 濃度の 20 インク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで塗工し て得られる。

インク受理層が、10~20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーターで塗工して得られる。

25 インク受理層が、 1 0 ~ 2 0 重量%からなる塗液濃度

のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロールコーターで塗工して得られる。

非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状或は柱状のものである。

- 更に、第3発明におけるインクジェット記録シートは、支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット記録シートにおいて、該支持体が、Nービニルホルムアミドとアクリロニトリルを共重合反応させ、分子量5000以上、ビニルアミンのモル比20モル%以上であるポリビニルアミン共重合体を含有してなるものであり、該インク受理層成分が非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とし、該インク受理層が該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量0.5~5.0g/m²の塗層である。
- インクジェット記録シートの総カチオン荷電量が、

15 0 5  $\sim$  2 0 meq. / 100g  $\sigma$   $\sigma$   $\sigma$   $\sigma$ 

輪郭塗工された塗層が、支持体表面に70%以上の被 覆率で被覆された塗層である。

インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ 及びバインダーを主体とする組成物で構成されてなる。

20 インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ100重量部に対してバインダーが5~20重量部である。

インク受理層が、4~20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を塗工して得られる。

25 インク受理層が、4~10重量%からなる塗液濃度の

15

20

インク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで塗工して得られる。

インク受理層が、10~20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーターで塗工して得られる。

インク受理層が、10~20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロールコーターで塗工して得られる。

非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状或は柱状 10 のものである。

以下、本発明のインクジェット記録シートについて、 詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録シートは、支持体表面に沿って輪郭塗工された微塗工のインク受理層であり、インク受理層成分を特定してなるものである。

本発明の第1のインクジェット記録シートにおいて、インク受理層は、原紙表面に沿って輪郭塗工された塗層であるが、本発明でいう「輪郭塗工された塗層」とは、原紙表面の凸部(山)又は凹部(谷)に沿うようにインク受理層成分で塗工された塗層表面であり、塗工された面が原紙表面と類似した表面形状を有しているものである。

なお、「輪郭塗工」とは、一般的にはエアーナイフコータを使用して原紙面への塗工をいうもので、これにより原紙の表面形状を反映した厚塗りの塗層が形成される

が、これを本発明の微塗工タイプのインクジェット記録 シートにこの表現を引用したものである。

別の表現で「輪郭塗工された塗層」を例えるならば、 遥か遠くに見える山並に雪が積もった場合を想定して、 5 その山並を原紙表面とし、山並に沿って積もった雪景色 をインク受理層面とするものである。雪が少なければ、 雪で覆われていない樹木が所々に見られるように、塗 量が少なければ、インク受理層面にパルプ繊維が露呈されている状態が見られる。又、雪が多ければ、山並の輪 れている状態が見られる。又、雪が多ければ、山並の輪 うに、塗工量が多ければ、インク受理層面ではパルプ 維形状を識別でき、且つパルプ繊維間の凹部(谷)にインク受理層成分がやや多く覆っている状態が見られる。

更に、雪がより多くなれば、山の斜面が多量の雪で埋まって山並も定かでなくなるように、塗工量がより多くなれば、パルプ繊維間の凹部(谷)をインク受理層成分で埋めてしまい、パルプ繊維の形状を識別できなくなり、平坦化したインク受理層面となる。この場合には、普通紙に近似したものから塗工紙としてのインクジェット記録シートを連想させるものであり、本発明のインクジェット記録シートの範囲から外れたものである。

本発明のインクジェット記録シートにおいて、輪郭塗工された塗層は、支持体表面に70%以上の被覆率で被覆された塗層であり、支持体、即ち原紙上にあるインク25 受理層面のパルプ繊維の形状が十分に識別できる程度に

被覆されたものである。インク受理層面の被覆は、パルプ繊維の表面に沿って均一に非球状カチオン性コロイダルシリカで覆われており、パルプ繊維表面の形状通りに薄く覆っている。インク受理層面の表面被覆率は、インク受理層面のパルプ繊維表面を70%以上覆っているものであり、これにより本発明の目的とする特性を十分に発揮することができる。好ましくは、80%以上、更に好ましくは、90%以上である。

その理由として、インク受理層面が均一に被覆されている場合、インクジェットプリンターを使用してインク受理層面にインクが与えられたとき、インク受理層面が均一に被覆されているため、インクのインク受理層面方向の広がりを起こさず、真円に近い記録ドットを表現することができ、余剰インクが被覆面から原紙の厚さ方向に浸透していくためである。一方、インク受理層面のパルプ繊維を覆う被覆率が、70%未満では、インクがインク受理層面方向に広がる比率が多くなり、結果として記録ドットは、真円からはずれた形状となる。更に、原紙への浸透も不規則となり、インクの滲みが現れる。

20 本発明では、輪郭塗工された塗層としては、支持体表面に均一な塗層厚さで連続した塗層を形成することが好ましく、連続した塗層であれば、これを被覆率100%と規定する。塗層厚さは、塗工量にも関連するが、本質的には厚さが薄くても連続した塗層であることが好ました。塗層厚さとしては、0.3~3μm程度である。し

かし、輪郭塗工された塗層が、支持体表面に対して完全 に覆われる必要はなく、被覆率としては、70%以上で あれば好ましい。なお、被覆率を測定する手段として、 走査電子顕微鏡を用いることができ、これにより画像解 析して面積率を算出する方法がある。

本発明のインクジェット記録シートにおいて、インク 受理層面のパルプ繊維表面の被覆層について、その被覆 率を測定する手段としては、走査電子顕微鏡を用いるこ とができ、これより画像解析して面積率を算出する。

- 10 本発明によるインクジェット記録シートは、支持体表面に沿って輪郭塗工された塗層をインク受理層とすることで、微塗工、且つ普通紙に近いタイプを特徴とする。又、これをインクジェットプリンターを使用して記録した時、真円に近い記録ドットを表現することができる。
- 15 打ち込まれたインクは、瞬時にしてインク吸収性の良い 非球状のカチオン性コロイダルシリカによって吸収され、 余剰のインクが塗層の断面方向である支持体の厚さ方向 に向かって浸透する。このため、インク滲みムラのない 記録ドットが得られる。
- 20 本発明のインクジェット記録シートは、インク受理層成分として非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とするものである。

本発明に用いられる非球状カチオン性コロイダルシリカとしては、非球状コロイダルシリカの表面をカチオン 25 変性剤である金属酸化水和物を使用して被覆し、カチオ

20

25

ン変性にしたものである。本発明で言う非球状とは、実質的に球状でないという意味であり、針状、柱状、数珠状、棒状、板状、塊状、繊維状、紡錘状等各種形態があり、更にこれらを疑集体化した長鎖状のものとして繊維状の形態もある。これらの中で、特に針状或は柱状のものが好ましく用いられる。

又、本発明のインクジェット記録シートに用いられる 非球状カチオン性コロイダルシリカとしては、酸化アル ミニウム水和物、酸化ジルコニウム水和物、酸化錫水和 10 物等の金属酸化水和物からなるカチオン変性剤で被覆さ れた該コロイダルシリカが好ましく用いられ、特に酸化 アルミニウム水和物でカチオン変性されたものが好まし く用いられる。

カチオン変性の方法としては、米国特許第 15 3,007,878号明細書、特公昭47-26959 号公報等に記載の方法で行うことが出来る。

原紙を形成するパルプ繊維の繊維径が数10μmのオーダーに対して、本発明に用いる非球状カチオン性コロイダルシリカの最大短径は、50nm以下、好ましくは30nm以下であり、該コロイダルシリカの長さは、

300nm以下、好ましくは100nm以下である。

パルプ繊維の繊維径と該コロイダルシリカとの粒径との比が数100分の1以下にあることから、前述したような少ない塗工量でも原紙表面上の突出したパルプ繊維表面まで薄く均一に被覆できる。

これら非球状カチオン性コロイダルシリカは、通常水中に一次粒子径を維持した状態でコロイド状に分散しているものを使用する。

本発明のインクジェット記録シートに用いられる非球 状カチオン性コロイダルシリカにおいて、カチオン変性 剤である金属酸化水和物の被覆量としては、シリカ (SiO2 換算)に対して金属酸化物換算で1~30重 量%の範囲が有用である。カチオン変性剤の被覆量が 1 重量%と少なすぎると、インクジェット記録シートのイ ンク記録された画像の耐水性が顕著に悪化し、逆に多過 ぎると塗工面の皮膜物性が脆弱となってヒビ割れを起こし、好ましくない。該被覆量として、好ましくは 2.5 ~25重量%、更に好ましくは 5~20重量%である。

又、非球状カチオン性コロイダルシリカの分散液中に 15 は、コロイド安定性等の目的で酢酸、クエン酸、硫酸、 リン酸等の酸成分を含有してもよい。

本発明のインクジェット記録シートは、インク受理層成分として非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とするものであるが、更には非球状カチオン性コロイダル20シリカとバインダーからなる成分で構成され、該コロイダルシリカ100重量部に対して該バインダーを5~20重量部混合するものであり、好ましくは7~15重量部である。

インク受理層塗液中のバインダー量が、少量で本発明 25 の効果を発揮することができるのは、該コロイダルシリ

カ自体のバインダー効果に起因するものである。 しかし、該コロイダルシリカ自体のバインダー効果があるものの、バインダー量が5重量部未満では、不十分であり、20重量部を超えて多いとバインダーによりインク吸収性を損なうことになり好ましくない。

本発明のインクジェット記録シートにおいて、上記インク受理層塗液は、4~20重量%の塗液濃度が好ましい。ここで、塗液濃度が4重量%未満では、所定の塗工量を支持体上に塗工しがたく、20重量%を超えて濃度が高いと塗工方法によっては目的の塗工量以上となり、塗工紙タイプに近似することから好ましくない。

上記の特定の塗液濃度からなるインク受理層塗液を用い、インク受理層を塗工する方法としては、各種ブレードコーター、ロールコーター、エアーナイフコーター、バーコーター、ロッドコーター、ゲートロールコーター、カーテンコーター、ショートドウェルコーター、プレー・フレキソグラビアコーター、プレースで用いることができる。これらの各種コーターの内でも、サイズプレスのようできる。これらの各種コーターの内でも、アーナイフコーターが好ましく用いられる。

25 特に、本発明のインクジェット記録シートにおいて、

上記組成物からなるインク受理層塗液が、4~10重量%の塗液濃度であるとき、サイズプレスを使用して塗工することが好ましい。ここで、塗液濃度が4重量%未満では、所定の塗工量を支持体上に塗工しがたく、10重量%を超えて濃度が高いと目的の塗工量以上になり、塗工紙タイプに近似して好ましくない。

又、本発明のインクジェット記録シートにおいて、上記組成物からなるインク受理層塗液が、10~20重量%の塗液濃度であるとき、ロッドコーター、トランスフロールコーター、或はエアーナイフコーターを使用して塗工することが好ましい。ここで、塗液濃度が10重量%未満では、所定の塗工量を支持体上に塗工しがたく、20重量%を超えて濃度が高いと目的の塗工量以上になり、塗工紙タイプに近似して好ましくない。

15 上述したように、本発明のインクジェット記録シートについて、インク受理層を比喩を加えて途層面の表面状態として説明したが、具体的にインク受理層の塗工量としては、0.5~5.0g/m²、好ましくは1.0~4.0g/m²である。この範囲内において、本発明のインクジェット記録シートとすることができるものであり、普通紙に近いタイプとして取扱うことができる。ここで、インク受理層の塗工量が5.0g/m²を超えて多い場合には、普通紙に近いタイプのインクジェット記録シートが得られない。反対に、インク受理層の塗工量が0.5g/25 m²未満では、インク受理層成分が支持体表面を均一に覆

うことができず、好ましくはない。

本発明のインクジェット記録シートには、非球状カチオン性コロイダルシリカに加えて、超微粒子無機顔料を併用することができる。超微粒子無機顔料としては、以下のものを例示することができる。

例えば、シリカ(コロイダルシリカ)、アルミナ或はアルミナ水和物(アルミナゾル、コロイダルアルミナ、カチオン性アルミニウム酸化物又はその水和物、疑べーマイト等)、表面処理カチオン性コロイダルシリカ、珪でアルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。

更に、超微粒子無機顔料と併用することのできる無機 顔料は、従来公知の如何なるものも用いることができる。 例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カ 15 オリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸 化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワ イト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、 合成非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼ オライト、加水ハロイサイト、水酸化マグネシウム等を 20 挙げることができる。

これら該無機顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、多孔性合成非晶質シリカ、多孔性炭酸マグネシウム、 多孔性アルミナ等が挙げられ、特に細孔容積の大きい多 孔性合成非晶質シリカが好ましい。

25 又、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系

プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等を上記超 微粒子無機顔料と共に併用することもできる。

非球状カチオン性コロイダルシリカと共に使用される バインダーとして、例えば、ポリビニルアルコール、酢 5 酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチ ルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロ ース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、シリル変 性ポリビニルアルコール等;無水マレイン酸樹脂、スチ レンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブ 10 タジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテック ス;アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重 合体又は共重合体、アクリル酸及びメタクリル酸の重合 体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス;エチ レン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテック 15 ス;或いはこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官 能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス:メ ラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性バ インダー;ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹 脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル 20 コポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等 の合成樹脂系バインダーを挙げることができ、少なくと も1種以上で使用することができる。

又、従来公知の染料を定着する目的として添加するカ 25 チオン性樹脂を併用することもできる。

1.0

更に、その他の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤等を適宜配合することもできる。

本発明の第2のインクジェット記録シートは、支持体表面に沿って輪郭塗工された微塗工のインク受理層であり、インク受理層成分を特定し、且つ該記録シートの総カチオン荷電量が該記録シート100g当りに対して特定範囲にある。

本発明のインクジェット記録シートの総カチオン荷電量は、微塗工タイプのインクジェット記録シートに即応して、0.5~20meq./100gであり、好ましくは、1.0~15meq./100gである。ここで、総カチオン荷電量が0.5meq./100g未満では、本発明の目的を達成するには不十分であり、又、総カチオン荷電量が20meq./100gを超える場合には、インク受理層の塗工量も同時に多くする必要があり、本発明の微塗工タイプのインクジェット記録シートの範疇からはずれる。

20 総カチオン荷電量は、インク染料の定着性に係わり、本発明の範囲内にある微塗工タイプのインクジェット記録シートでは、インクジェットプリンターによりインクが打込まれた時、インク受理層でアニオン性のインク染料を定着させ、更にインク溶媒を速やかに支持体内部へ25 吸収させることができる。その結果、画像濃度が高く、

鮮明性ある画像のインクジェット記録が可能となった。 総カチオン荷電量に寄与するインク受理層成分として は、本発明の非球状カチオン性コロイダルシリカを主体 とし、他にカチオン性染料定着剤等がある。本発明の範 囲内の総カチオン荷電量は、これらのカチオン性素材を 含有したインク受理層を塗設したインクジェット記録シ ート100g当りの総カチオン荷電量である。又、イン ク受理層成分に加えて、該記録シートの支持体自体にカ チオン性素材、例えば、炭酸カルシウムのような塩基性 顔料等からなる塡料を内添させることで、これらインク 10 受理層成分以外の素材によるカチオン荷電量も総カチオ ン荷電量に加算してインクジェット記録シート全体の総 カチオン荷電量とすることも何等限定するものではない。 インクジェット記録シートの総カチオン荷電量は、次 15 のような方法で測定することができる。まず、支持体で ある原紙と原紙上に塗工されたインク受理層とを併せた 該記録シートを採取し、イオン交換水を加えて離解処理 し、その一定量を採取し、バッファーを添加してpH4 ~ 5 に調整し、次いでコロイド滴定用のアニオン性物質 を添加し、濾過して所定濃度の試料とし、この試料を用 20 いてコロイド滴定法により測定する。

総カチオン荷電量は、100g当りの該記録シートのカチオン荷電量であり、便宜的には、支持体及びインク受理層の各カチオン荷電量の総和を、支持体の坪量とインク受理層の塗工量との総重量をインクジェット記録シ

ート100g当りに換算して得た係数で乗じた値として 算出することができる。その単位としては、meq. / 100g である。

本発明の第3のインクジェット記録シートは、特定の 5 ポリビニルアミン共重合体を含有させた支持体を使用し、 支持体表面に沿って輪郭塗工された微塗工のインク受理 層を設けたものである。

本発明のインクジェット記録シートにおいて、使用される支持体は、Nービニルホルムアミドとアクリロニトリルを共重合反応させ、ビニルアミンのモル比20モル%以上、且つ分子量50000以上であるポリビニルアミン共重合体を支持体中に含有してなるものである。本発明のインクジェット記録シートは、該支持体を用い、支持体上にインク受理層を塗工してなるものであり、記録画像の耐水性が優れている。

インクジェット記録用インクは、主として直接染料や酸性染料を含有する水性インクからなり、該記録用インク中の該染料のアニオン性部分と本発明に用いられるポリビニルアミン共重合体のようなカチオン性物質としてポウによって該染料を定着させることができる。原紙ポリビニルアミン共重合体を用いた場合には、ポリビニルアミン共重合体を用いた该記録用インクの染料は、中に保持される。記録された該記録用インクの染料は、25 支持体中に吸着されたポリビニルアミン共重合体によっ

15

て定着されるため、記録画像の耐水性が発現する。

ポリビニルアミン共重合体を含有する支持体上にインク受理層を設けてなるインクジェット記録シートにおいては、インクジェット記録用インクが最初にインク受理層に吸収し、余剰インクが該記録シートの厚さ方向、即ち支持体中に含有されたポリビニルアミン共重合体とつが、支持体中に含有されたポリビニルアミン共重合体とした。染料が接触して染料の定着化がなされる。定着した染料は、支持体と強く固定されるために、外部からの水が与えられた場合でも溶出することがない。即ち、耐水性のある記録画像が得られる。

ここで、本発明で用いるNービニルホルムアミドとアクリロニトリルの共重合により得られるポリビニルアミン共重合体でも、ビニルアミン比率が20モル%以下では十分な耐水性が得られず、又、分子量が5000未満である場合には、ポリビニルアミン共重合体のパルプ及びインク受理層に対する定着性が低下し、記録画像の耐水性に劣る傾向にある。

本発明に用いられるポリビニルアミン共重合体は、支 20 持体のパルプ固形分当たり1重量%以上含有させること ができ、好ましくは、3重量%以上である。

本発明に用いられるポリビニルアミン共重合体とは、 特開昭64-40694号公報、特開平4-11094 号公報に例示されるような共重合体である。

25 ポリビニルアミン共重合体を合成する際のモノマーと

25

して、N-ビニルホルムアミド以外には、例えば、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルプロピオンアミド、N-ビニルカルバミン酸メチル、N-ビニルカルバミン酸エチル、N-ビニルカルバミン酸イソプロピル等が挙げられる。

又、N-ビニルホルムアミドと共重合させるモノマーとしては、例えば、アクリロニトリル、炭素数 1 ~ 4 のアルコールと(メタ)アクリル酸とからなる(メタ)アクリル酸エステル、アクリルアミド、(メタ)アクリル 10 酸等が挙げられる。この内、特に好ましいものとして、アクリロニトリル、アクリルアミドである。

本発明に用いられる支持体としては、上記ポリビニル

アミン共重合体に加えて、LBKP、NBKP等の化学パルプ、SGW、PGW、RMP、TMP、CTMP、C MP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ、等の木材パルプと従来公知の顔料を主成分として、バインダー及びサイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤等の各種添加剤を1種以上用いて混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤ抄紙機等の各種装置で製造された原紙である。

更に好ましくは、上記原紙に、澱粉又はポリビニルアルコール等の水溶性高分子を用いて表面サイズをした原紙である。サイズ処理した原紙を使用した場合には、インク受理層の塗工、定着性を向上させることができる。

このような原紙に、そのままインク受理層を設けても

良いし、平坦化をコントロールする目的で、マシンカレンダー、温度勾配(TG)カレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置を使用して後、インク受理層を設けても良い。

本発明で云うインクジェット記録用インクとは、下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなる水性インクである。

着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、 反応性染料或は食品用色素等の水溶性染料が挙げられる。

- 10 水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、
   n プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 n
   - ブチルアルコール、sec ブチルアルコール、tert ブチルアルコール 、イソブチルアルコール等の炭素数
- 15 1~4のアルキルアルコール類;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類;アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類;ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリ
- 20 アルキレングリコール類; エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6 ーヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類;
   25 グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジェ

チレングリコールメチル (又はエチル) エーテル、トリエチレングリコール、モノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

その他の添加剤としては、例えば、pH調節剤、金属 10 封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤 剤、界面活性剤、及び防錆剤等が挙げられる。

本発明におけるインクジェット記録シートは、インクジェット記録シートとしての使用に留まらず、記録時に 液状であるインクを使用するどのような記録シートとし て用いることもできる。

例えば、熱溶融性物質、染顔料等を主成分とする熱溶融性インクを樹脂フィルム、高密度紙、合成紙などの薄い支持体上に塗布したインクシートを、その裏面より加熱し、インクを溶融させて転写する熱転写記録用受像シート、熱溶融性インクを加熱溶融して微小液滴化、飛翔記録するインクジェット記録シート、油溶性染料を溶媒に溶解したインクを用いたインクジェット記録シート、光重合型モノマー及び無色又は有色の染顔料を内包したマイクロカプセルを用いた感光感圧型ドナーシートに対でする受像シート等が挙げられる。

これらの記録シートの共通点は、記録時にインクが液体状態である点である。液状インクは、硬化、固化又は定着までに、記録シートのインク受理層の深さ方の何又は拡っていく。上述した各種の記録シートは、それぞれの方式に応じた吸収性を必要とはなるもので、本発明のインクジェット記録シートをして利用しても何ら制限しない。

更に、複写機・プリンター等に広く使用されている電子写真記録方式のトナーを加熱定着する記録シートとして、本発明におけるインクジェット記録シートを使用することもできる。

第1に、本発明におけるインクジェット記録シートは、支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェッチオ記録シートにおいて、該インク受理層が、非球状カナオン性コロイダルシリカを主体とする塗層であり、且 5 ~ 5 . 0 g/m²の塗層である。インクが該記録シートが方向に上げるの変層である。インクが裏面に与えられたとき、その表面方向によるものであり、真円に近い記録をインク受理層面によるものであり、真円に近い記録をよったでき、記録された画像の濃度をができ、記録された画像の濃度がいまる。

又、第2に、本発明におけるインクジェット記録シー 25 トは、支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジ ェット記録シートにおいて、該インク受理層成分が非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とし、該インク受理層が該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量 0.5~5.0g/m²の塗層であり、且つ該記録シートの総カチオン荷電量が0.5~20meq./100gである。インクが該記録シートのインク受理層面に与えられたといて、アニオン性のインク染料が速やかにインク受理層(いて、その表面方向にインクが原紙内部)に定着して、その表面方向に浸透することが原紙の厚さ方のに浸透することがでまるためと推定され、真円に近い記録ドットの形状を得ることができ、記録された画像の濃度及び鮮明性の高いインクジェット記録シートを得ることができる。

更 に 、 第 3 に 、 本 発 明 に お け る イ ン ク ジ ェ ッ ト 記 録 シ ートは、支持体上にインク受理層を塗設してなるインク ジェット記録シートにおいて、該支持体が、N-ビニル 15 ホルムアミドとアクリロニトリルを共重合反応させ、分 子量 5 0 0 0 0 以上、ビニルアミンのモル比 2 0 モル% 以上であるポリビニルアミン共重合体を含有してなるも の で あ り 、 該 イ ン ク 受 理 層 成 分 が 非 球 状 カ チ オ ン 性 コ ロ イダルシリカを主体とし、該インク受理層が該支持体表 20 面に沿って輪郭塗工された塗工量 0.5~5.0g/m²の 塗層であるものである。 インクが該記録シートのインク 受理層面に与えられたとき、アニオン性のインク染料が 速 や か に イ ン ク 受 理 層 に 定 着 し て 、 そ の 表 面 方 向 に イ ン 25 クが広がらず、次いで余剰インクが支持体(原紙)の厚

さ方向に浸透する。余剰インクは、支持体中のポリビニルアミン共重合体と接触して染料の定着化が行われる。 この染料の定着化によって、優れた耐水性が得られるものと推定される。

5 〔発明を実施するための最良の形態〕

以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。又、実施例において示す「部」及び「%」は、特に明示しない限り重量部及び重量%を示す。

10 なお、下記の実施例及び比較例で作製したインクジェット記録シートについて、以下の方法に基づいて評価し、 その結果をそれぞれ表 1 ~表 6 及び表 8 に示した。

# [インク吸収性]

インク吸収性及び画像の鮮明性は、重色ベタ印字部分の境界、例えば、赤印字(マゼンタ+イエロー)と緑印字(シアン+イエロー)の境界部分のインクのにじみ具合いを、目視で判定した。赤印字部分と緑印字部分が重ならず、分離している場合を特性良好とし、重なりが大きくなって黒線状になる場合を特性不良とした。インクの収性の悪いものは、著しく画像品位(画像の鮮明性)を損なうため、他の特性、例えば、画像濃度等が良くても、何等意味をなさない。

なお、評価基準として、Aは特性が良好、Bは実用上問題ない範囲で良好、Cは実用上問題あり、Dは特性が 25 不良を示す。

## [画像濃度]

画像濃度は、ブラックインクでベタ印字した部分を、 反射濃度計(マクベスRD918;マクベス社製)を用いて測定した。数値が高いほど画像濃度が高く良好であるが、通常1.20以上あれば良好である。

# [被覆率]

被覆率(%)は、走査電子顕微鏡によりインクジェット記録シートのパルプ繊維表面において、使用した素材の金属元素のX線像図を撮影し、画像解析装置を用いて10 支持体表面の被覆率を面積率として測定した。

[ドット形状係数]

インクジェットプリンタ(IO-720:シャープ株式会社製)を用いて、ブラックインクから成る単色ドットを印字して、画像解析装置により、ドットの周囲長L5 及びドットの面積Aを測定し、下記の数1により定義するドット形状係数 C を算出した。ドット形状係数 C が1.0から離れ、大きくなるほど、ドットの滲み出し等により、ドット形状が不規則であることを示す。

#### 【数1】

20 C = L² / (4π×A)
ここで、Cはドット形状係数、Lはドットの周囲長、A
はドットの面積を表す。

[実施例1~5及び比較例1~4]

実施例1

25 [原紙の作製]

濾水度 4 5 0 m 1 c f s の L B K P 8 3 部、濾水度 4 8 0 m 1 c s f の N B K P 8 部からなるパルプスラリーに、カチオン澱粉 0 . 8 部、硫酸バンド 0 . 4 部、アルキルケテンダイマー 0 . 1 0 部を添加して、パルプスラリーを p H 8 . 2 に調整し、長網抄紙機で抄造乾燥しマシンカレンダー仕上げをして、坪量 8 5 g/m²の原紙を作製した。作製した原紙のステキヒトサイズ度は、2 5 秒であった。

[インクジェット記録シートの作製]

- 10 上記により作製した原紙に、インク受理層組成物として、針状のコロイダルシリカをシリカ(Si〇₂換算)に対しA1₂〇。換算で約6.2重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した針状のカチオン変性コロイダルシリカの10%水分散液(粒径:幅10~20nm×15 長さ50~200nm、カチオン荷電量0.41meq./g)100部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶液(ポリフィックス601、カチオン荷電量6.9meq./g、昭和高分子社製)50部を主成分とする固形分濃度10%の水性分散液をサイズプレスを用いて乾燥

実施例1の乾燥固形分の量を1.0g/m²となるようにロッドコーターを用いて塗工した以外は実施例1と同様25 にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例3

実施例1の乾燥固形分の量を3.0g/m²となるように トランスファーロールコーターを用いて塗工した以外は 実施例1と同様にしてインクジェット記録シートを作製 した。

実 施 例 4

実施例 1 の乾燥固形分の量を 5.0 g/m²となるように エアーナイフコーターを用いて塗工した以外は実施例1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

10 比較例 1

> 実施例1の乾燥固形分の量を0.3g/m²となるように サイズプレスを用いて塗工した以外は実施例1と同様に してインクジェット記録シートを作製した。

比較例2

実施例1の乾燥固形分の量を5.5g/m²となるように 15 エアーナイフコーターを用いて塗工した以外は実施例1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例5

25

実施例1で用いた針状のカチオン変性コロイダルシリ カの代りに、柱状のコロイダルシリカをシリカ 20 (SiO₂換算)に対しA1₂O₃換算で29.5重量 %の酸化アルミニウム水和物により変性した柱状のカチ オン性コロイダルシリカの10%水分散液(粒径;幅4 0 n m × 長 さ 1 0 0 ~ 3 0 0 n m 、 カ チ オ ン 荷 電 量 1. 9 0 meq./g) を使用し、乾燥固形分の量を 3 . 0 g/m²と

なるようにトランスファーロールコーターを用いて塗工 した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録シ ートを作製した。

## 比較例3

5 実施例 1 で用いた針状のカチオン変性コロイダルシリカの代りに、球状のコロイダルシリカの 4 0 %水分散液(一次粒子径 3 0 0 ± 3 0 n m、カチオン荷電量 - 0.0 1 meq./g) 2 5 0 部を使用し、乾燥固形分の量を3.0 g/m²となるようにトランスファーロールコーター を用いて塗工した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

### 比較例 4

実施例1で用いた針状のカチオン変性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの30%水分散液(ニップシル E 2 2 0 A、日本シリカ工業製、平均粒子径1.0μm、カチオン荷電量-0.09 meq./g)333部を使用し、乾燥固形分の量を3.0g/m²となるようにトランスファーロールコーターを用いて塗工した以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

20 上記の実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 4 で作製したイン クジェット記録シートについて、評価した結果を表 1 に 示した。

表 1

	実施例 又は比較例	インク吸収性	画像濃度	鲜明性	被覆率(%)	ドット 形状保護
	実施例 1	А	1.38	А	8 1	1. 12
5	実施例 2	A	1.30	В	7 2	1. 15
	実施例 3	A	1.40	А	8 4	1.10
	実施例 4	A	1.52	A	9 6	1.08
	比較例1	С	1.27	С	6 8	1.27
	比較例 2	A	1.52	Α	9 5	1.10
10						
	実施例 5	A	1.45	Α .	8 4	1.12
	比較例 3	В	1.23	C	6 5	1.20
	比較例 4	В	1.10	С	6 2	1.29

25

表1の結果より、本発明のインクジェット記録シートは、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小さく真円に近い記録ドット形状を示していた。

20 一方、比較例 1 及び 2 は、インク受理層の塗工量が範囲外にある場合であるが、

比較例1ではインク吸収性、鮮明性に劣り、比較例2では良好な結果であったが、普通紙としての取扱いとしては好ましくなかった。比較例3は、球状のコロイダルシリカを使用した例であるが、カチオン変性されていない

ため、画像の鮮明性に劣り、被覆率が低くく、ドット形状係数も劣った。比較例4は、使用した無機顔料の粒子径が大きいために、画像の鮮明性が劣り、被覆率も低くく、ドット形状係数も劣った。

5 [実施例 6 ~ 1 1 及び比較例 5 ~ 9] 実施例 6

[原紙の作製]

濾水度 4 5 0 m 1 c f s の L B K P 8 3 部、濾水度 4 8 0 m 1 c s f の N B K P 8 部からなるパルプスラリー10 に、カチオン澱粉 0 . 8 部、硫酸バンド 0 . 4 部、アルキルケテンダイマー 0 . 1 0 部を添加して、パルプスラリーを P H 8 . 2 に調整し、長網抄紙機で抄造乾燥し、マシンカレンダー仕上げをして、坪量 8 5 g/m²の原紙を作製した。作製した原紙のステキヒトサイズ度は、2 5 秒であった。

[インクジェット記録シートの作製]

上記により作製した原紙に、インク受理層組成物として、針状のコロイダルシリカをシリカ(Si〇。換算)に対しA1。〇。換算で約6.2重量%の酸化アルミニ20 ウム水和物により変性した針状のカチオン変性コロイダルシリカの10%水分散液(粒径;幅10~20nm×長さ50~200nm、カチオン荷電量0.41meq./g)100の の部、接着剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、クラレ社製)300部、25 染料定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶液(ポリ

フィックス601、カチオン荷電量6. 9 meq./g、昭和高分子社製)50部を主成分とする固形分濃度10%の水性分散液をロッドコーターを用いて乾燥固型分1g/m²となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例7

実施例 6 の乾燥固形分の量を 0.5 g/m²となるようにサイズプレスを用いて塗工した以外は実施例 6 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

10 実施例8

実施例 6 の乾燥固形分の量を 2 g/m²となるようにロッドコーターを用いて塗工した以外は実施例 6 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例9

15 実施例 6 で使用した水性分散液を固形分濃度 1 5 % とし、エアーナイフコーターを用いて乾燥固形分 5 g/m² となるように、塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例10

実施例6で作製した原紙に、インク受理層組成物として、針状のコロイドダルシリカをシリカ(SiOa換算)に対しA1aOa換算で約11重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した針状のカチオン変性コロイダルシリカの10%水分散液(スノーテックスUP-A
 K(1)、日産化学社製、粒径;幅10~20nm×長

さ50~200の凝集体、カチオン荷電量 0.71 meq./g) 1000部、接着剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、クラレ社製)300部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の30%水溶液(スミレーズレジン1001、カチオン荷電量3.5 meq./g、住友化学社製)100部を主成分とする固形分濃度10%の水性分散液をトランスファーロールコーターを用いて乾燥固型分2g/m²となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

10 実施例11

実施例6で作製した原紙に、インク受理層組成物とし て、柱状のコロイダルシリカをシリカ (Si〇2 換算) に対しA12〇3換算で29.5重量%の酸化アルミニ ウム水和物により変性した柱状のカチオン性コロイダル シリカの10%水分散液(粒径;幅40nm×長さ 15 100~300nm、カチオン荷電量1.90meq./g) 10000部、接着剤としてポリビニルアルコールの10 %水溶液(PVA117、クラレ社製)300部、染料 定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶液(ポリフィ ックス 6 0 1 、カチオン荷電量 6 . 9 meq./g、昭和高分 20 子社製) 5 0 部を主成分とする固形分濃度 1 5 %の水性 分散液をエアーナイフコーターを用いて乾燥固型分 5 g/ m²となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてィ ンクジェット記録シートを作製した。

25 比較例 5

実施例 6 で作製した原紙に、インク受理層組成物として、球状のコロイダルシリカの 4 0 %水分散液(一次粒子径 3 0 0 ± 3 0 n m、カチオン荷電量 - 0 . 0 1 meq./g) 2 5 0 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 1 5 0 %水溶液(P V A 1 1 7、クラレ社製) 3 0 0 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 6 0 %水溶液(ポリフィックス 6 0 1、カチオン荷電量 6 . 9 meq./g、昭和高分子社製) 5 0 部を主成分とする固形分濃度 1 0 %の水性分散液をトランスファーロールコーターを用いて乾燥10 固型分 2 g/m²となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

## 比較例6

実施例6で作製した原紙に、インク受理層組成物とし て、球状のコロイダルシリカをシリカ(SiО₂換算) に対しA1203換算で12.5重量%の酸化アルミニ 15 ウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダル シリカの30%水分散液(一次粒子径80nm、カチオ ン荷電量 0. 8 0 meq./g) 3 3 3 部、接着剤としてポリ ビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、クラ レ社製) 3 0 0 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 20 6 0 % 水溶液 (ポリフィックス 6 0 1 、カチオン荷電量 6. 9 meq./g、昭和高分子社製) 5 0 部を主成分とする 固形分濃度10%の水性分散液をロッドコーターを用い て乾燥固型分2g/m²となるように塗工、乾燥し、カレン ダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。 25

## 比較例7

# 比較例8

トを作製した。

比較例 9

比較例7で使用した水性分散液を固形分濃度15%とし、エアーナイフコータを用いて乾燥固形分5g/m²とな5 るように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

上記の実施例6~11及び比較例5~9で作製したインクジェット記録シートについて、評価した結果を表2に示した。

# 10 表 2

	実施例 又は比較例	インク 吸収性	画像農度	鲜明性	被覆率 (%)	ドット 形状係数
	実施例 6	A	1.38	А	8 1	1.12
	実施例7	А	1.30	В	7 2	1.15
15	実施例 8	A	1.40	A	8 4	1.10
	実施例 9	Α	1.52	Α	9 6	1.08
	実施例10	A	1.41	A	8 5	1.13
	実施例11	А	1.48	A	9 3	1.10
20	比較例 5	В	1.08	С	6 4	1.24
	比較例 6	В	1.15	C	6 9	1.21
	比較例7	A	1.17	С	8 5	1.21
	比較例 8	В	-1. 12	С	4 9	1.36
	比較例 9	С	1.18	В	6 8	1.31
25						

表2の結果より、実施例6~11及び比較例5~9のインクジェット記録シートにおいて、実施例における該記録シートは、非球状カチオン性コロイダルシリカを使用したものであり、いずれも被覆率が本発明の範囲内に入っており、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好であった。又、ドット形状係数も小さく、真円に近い録ドット形状を示していた。

一方、比較例 5 及び 6 は、球状のコロイダルシリカを使用しているために、ドット形状係数が大きく、記録ド10 ット形状が劣った。比較例 7 は、実施例 1 0 のカチオン変性した針状のコロイダルシリカの代わりに、カチオン変性してない針状のコロイダルシリカを使用したものであるが、カチオン変性されていないために画像 濃度 7 であるが、カチオン変性されていないために画像 15 多いが、使用した無機顔料の粒子径が大きいために、被覆率として低い結果であった。比較例 8 は、塗工量 2 g/m²であり、使用した無機顔料の粒子径が大きく被覆率も低かった。

[実施例12~20及び比較例10~15]

20 実施例12

濾水度 4 5 0 m 1 c s f の L B K P 9 0 部、濾水度
 4 8 0 m 1 c s f の N B K P 1 0 部からなるパルプスラリーに、カオリン 9 部、カチオン澱粉 0 . 8 部、硫酸バンド 0 . 4 部、アルキルケテンダイマー 0 . 1 0 部を添
 25 加して、パルプスラリーを p H 8 . 2 に調整し、長網抄

紙機で抄造乾燥して坪量85g/m2の原紙を作製し、続い てインク受理層の組成物として、針状のコロイダルシリ カをシリカ(Si〇。換算)に対しA1。〇。換算で約 6. 2 重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した 針状のカチオン変性コロイダルシリカの10%水分散液 (粒径:幅10~20nm×長さ50~200nm、カ チオン荷電量 0. 4 1 meq./g) 1 0 0 0 部、接着剤とし てポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、 クラレ社製)50部、染料定着剤としてカチオン性樹脂 一の 6 0 % 水 溶 液 ( ポ リ フ ィ ッ ク ス 6 0 1 、 カ チ オ ン 荷 電 量 6. 9 meq./g、昭和高分子社製) 1 6. 7 部を主成分 とする固型分濃度4%の水性分散液をサイズプレスを用 いて乾燥固型分 0 . 5 g/m²となるように塗工、乾燥し、 マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シート を作製した。 15

実施例13

実施例12のインク受理層組成物を固型分濃度6%とし、乾燥固型分の量を2g/m²となるようにサイズプレスを用いて塗工した以外は実施例12と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例14

20

実施例12のインク受理層組成物を固型分濃度10%とし、乾燥固型分の量を4.5g/m²となるようにサイズプレスを用いて塗工した以外は実施例12と同様にして25 インクジェット記録シートを作製した。

#### 比較例10

実施例12のインク受理層組成物を固型分濃度3%とし、乾燥固型分の量を0.3g/m²となるようにサイズプレスを用いて塗工した以外は実施例12と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

# 比較例11

実施例12のインク受理層組成物を固型分濃度12% とし、乾燥固型分の量を5.5g/m²となるようにサイズ プレスを用いて塗工した以外は実施例12と同様にして 10、インクジェット記録シートを作製した。

## 実施例 1 5

実施例12のインク受理層塗液の代わりに、柱状のコ ロイダルシリカをシリカ(Si〇₂換算)に対し A 1 2 O 3 換算で 2 9 . 5 重量 % の酸 化アルミニウム水 15 和物により変性した柱状のカチオン性コロイダルシリカ の10%水分散液(粒径;幅40nm×長さ100~ 3 0 0 n m 、カチオン荷電量 1. 9 0 meq./g) 1 0 0 0 部、接着剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液 (PVA117、クラレ社製) 100部、染料定着剤と 20 してカチオン性樹脂の60%水溶液(ポリフィックス 6 0 1 、カチオン荷電量 6 . 9 meq./g、昭和高分子社 製)16.7部を主成分とする固型分濃度6%の水性分 散液をサイズプレスを用いて乾燥固型分 2 g/m²となるよ うに塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインク ジェット記録シートを作製した。 25

実施例16

実施例12と同様に抄造した後、サイズプレスにより酸化澱粉を0.5g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げして実施例16に使用するサイズ原紙とした。続いて、実施例15の6%水性分散液を使用し、同一条件で塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分は、2.5g/m²であった。

# 実施例17

- 10 実施例 1 2 のインク受理層塗液の代わりに、実施例 1 5 で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの 1 0 % 水分散液(粒径:幅 4 0 n m × 長さ 1 0 0 ~ 3 0 0 n m 、カチオン荷電量 1 . 9 0 meq./g) 1 0 0 0 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 1 0 % 水溶液(P V A 1 1 7 、クラレ社製) 1 5 0 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 6 0 % 水溶液(ポリフィックス 6 0 1 、カチオン荷電量 6 . 9 meq./g、昭和高分子社製) 1 6 . 7 部を主成分とする固型分濃度 8 %の水性分散液をサイズプレスを用いて乾燥固型分 2 g/m²となるように塗工、乾燥し、20 マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。
  - 比較例12

実施例17で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、球状のコロイダルシリカをシリカ 25 (SiO2換算)に対しA12O3換算で12.5重量

%の酸化アルミニウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダルシリカの30%水分散液(一次粒子径80nm、カチオン荷電量0.80meq./g)を333部使用した以外は実施例17と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。乾燥固型分は2.0g/m²であった。

#### 比較例13

比較例14

実施例17で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、針状のコロイダルシリカの10%水分散10 液(粒径;幅10~20nm×長さ50~200の凝集体、カチオン荷電量-0.02meq./g)を1000部使用した以外は実施例17と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。乾燥固型分は2.0g/m²であった。

15 実施例17で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの30%水分散液(ニップシルE220A、日本シリカ工業製、平均粒子径1. 0μm、カチオン荷電量-0. 09meq./g)を333部使用した以外は実施例6と同様にしてインクジェット記録シ20 ートを作製した。乾燥固型分は2. 0g/m²であった。

#### 実施例18

実施例12のインク受理層塗液の代わりに、実施例15で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの10%水分散液(粒径:幅40nm×長さ100~300nm、 25 カチオン荷電量1.90meq./g)1000部、接着剤と してポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、クラレ社製)200部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶液(ポリフィックス601、カチオン荷電量6.9meq./g、昭和高分子社製)16.7部を主成分とする固型分濃度10%の水性分散液をサイズプレスを用いて乾燥固型分4.0g/m²となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例15

10 実施例 1 8 で使用した 1 0 % の水性分散液をエアーナイフコーターを用いて塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。乾燥固型分は、 6 . 0 g/m²であった。

上記の実施例12~18及び比較例10~15で作製 15 したインクジェット記録シートについて、評価した結果 を表3に示した。

表 3

	例	インク 吸収性	百像晨度	鮮明性	被覆率 (%)	ドット 形状保数
	   実施例   2	A	1.33	В	7 4	1.14
5	実施例 1 3	A	1.40	A	8 6	1.09
	実施例   4	A	1.55	A	9 6	1.07
	   比較例   0	С	1.26	С	6 6	1.28
	比較例11	A	1.50	A	9 8	1.09
10	実施例 1 5	А	1.38	A	8 5	1.10
	実施例 1 6	Α .	1.41	A	9 0	1.09
	実施例!7	A	1.36	A	8 3	1. 12
	比較例12	В	1.32	С	7 1	1.24
15	比較例13	A	1.35	С	8 2	1.25
	比較例!4	В	1. 11	C	4 4	1.46
	実施例18	Α .	1.34	A	7 8	1.08
	比較例15	A	1.32	А	9 2	1.08
20				-, <u>.</u>		· .

表3の結果より、本発明のインクジェット記録シートは、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小25 さく真円に近い記録ドット形状を示していた。

10

実施例12~14及び比較例10~11では、同一のバインダー量を使用した例であるが、比較例10は塗液濃度が低いため所定量塗工できず、不良であった。反対に、比較例11は、良好な評価結果であったが、塗液濃度が高いため所定量以上に塗工され、普通紙の取扱いとしては好ましくなかった。

実施例15及び実施例16では、未処理原紙とサイズ 処理原紙とを比較したが、サイズ処理原紙を使用した方 が同一の塗液濃度でも塗工量を多くでき、種々の特性で も良好であった。

[実施例19~25及び比較例16~21]実施例19

[原紙の作製]

濾水度 4 5 0 m 1 c s f の L B K P 9 0 部、濾水度
 15 4 8 0 m 1 c s f の N B K P 1 0 部からなるパルプスラリーに、カオリン 9 部、カチオン澱粉 0 . 8 部、硫酸バンド 0 . 4 部、アルキルケテンダイマー 0 . 1 0 部を添加して、パルプスラリーを p H 8 . 2 に調整し、長網抄紙機で抄造し、 0 . 5 g/m²の酸化澱粉をサイズプレスした後、乾燥し、マシンカレンダー仕上げをして、坪量8 5 g/m²の原紙を作製した。

[インクジェット記録シートの作製]

上記により作製した原紙に、インク受理層の組成物として、針状のコロイダルシリカをシリカ(Si〇₂換25 算)に対しA 1 2 O 3 換算で約 6 . 2 重量%の酸化アル

ミニウム水和物により変性した針状のカチオン変性コロイダルシリカの10%水分散液(粒径:幅10~20nm×長さ50~200nm、カチオン荷電量0.41meg./g)1000部、接着剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、クラレ社製)50部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶液(ポリフィックス601、カチオン荷電量6.9meq./g、昭和高分子社製)16.7部を主成分とする固型分濃度10%の水性分散液をロッドコーターを用いて乾燥固型分1.5g/m²となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例 2 0

実施例19のインク受理層組成物を固型分濃度15%とし、乾燥固型分の量を2.5g/m²となるようにロッドコーターを用いて塗工した以外は実施例19と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例21

実施例19のインク受理層組成物を固型分濃度20%とし、乾燥固型分の量を5.0g/m²となるようにロッド20 コーターを用いて塗工した以外は実施例19と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 1 6

実施例19のインク受理層組成物を固型分濃度5%とし、乾燥固型分の量を0.3g/m²となるようにロッドコ25 -ターを用いて塗工した以外は実施例19と同様にして

インクジェット記録シートを作製した。

比較例17

実施例 1 9 のインク受理層組成物を固型分濃度 2 5 %とし、乾燥固型分の量を 6 . 5 g/m²となるようにロッド コーターを用いて塗工した以外は実施例 1 9 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

実施例22

実施例19で作製した原紙に、柱状のコロイダルシリ カをシリカ(Si〇。換算)に対しAl。〇。換算で2 - 9 . 5 重量 % の酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム 水 和 物 に よ り 変 性 し た 柱状のカチオン性コロイダルシリカの10%水分散液 (粒径;幅40nm×長さ100~300nm、カチオ ン 荷 電 量 1 . 9 0 meq./g) 1 0 0 0 部 、 接 着 剤 と し て ポ リビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、ク 15 ラレ社製) 1 0 0 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂 の 6 0 % 水溶液 (ポリフィックス 6 0 1 、カチオン荷電 量 6. 9 meq. / g、 昭 和 高 分 子 社 製 ) 1 6. 7 部 を 主 成 分 とする固型分濃度10%の水性分散液をロッドコーター を用いて乾燥固型分2.1g/m²となるように塗工、乾燥 し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを 20 作製した。

実施例23

実施例19でサイズプレスをせずに、これを実施例2 3の原紙とした。続いて、実施例22の10%水性分散 25 液を使用し、同一条件で塗工、乾燥し、カレンダー仕上 げしてインクジェット記録シートを作製した。この時、 乾燥固型分は、 1. 3 g/m²であった。

#### 実施例 2 4

実施例 1 9 で作製した原紙に、実施例 2 2 で用いた柱 状のカチオン性コロイダルシリカの 1 0 %水分散液(粒径:幅 4 0 n m × 長さ 1 0 0 ~ 3 0 0 n m、カチオン荷電量 1 . 9 0 meq./g) 1 0 0 0 部、接着剤としてポリビニルアルコールの 1 0 %水溶液(P V A 1 1 7 、クラレ社製) 1 5 0 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 10 6 0 %水溶液(ポリフィックス 6 0 1 、カチオン荷電量 6 . 9 meq./g、昭和高分子社製) 1 6 . 7 部を主成分とする固型分濃度 1 5 %の水性分散液をロッドコーターを用いて乾燥固型分 2 . 0 g/m²となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製 15 した。

#### 比較例18

実施例24で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、球状のコロイダルシリカをシリカ(Si〇²換算)に対しA1²〇³換算で12.5重量20%の酸化アルミニウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダルシリカの30%水分散液(一次粒子径80nm、カチオン荷電量0.80meq./g)を333部使用した以外は実施例26と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分2.0g/m²25

比較例19

実施例24で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、針状のコロイダルシリカの10%水分散液(粒径;幅10~20nm×長さ50~200の凝集体、カチオン荷電量-0.02meq./g)を1000部使用した以外は実施例6と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分2.0g/m²であった。

比較例 2 0

10 実施例 2 4 で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの 3 0 %水分散液(ニップシルE 2 2 0 A、日本シリカ工業製、平均粒子径 1 . 0 μm、カチオン荷電量 - 0 . 0 9 meq./g)を 3 3 3 部使用した以外は実施例 2 4 と同様にしてインクジェット記録 シートを作製した。この時、乾燥固型分 1 . 8 g/m²であった。

実施例 2 5

実施例19で作製した原紙に、実施例24で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの10%水分散液(粒20径;幅40nm×長さ100~300nm、カチオン荷電量1.90meq./g)1000部、接着剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、クラレ社製)200部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶液(ポリフィックス601、カチオン荷電量256.9meq./g、昭和高分子社製)16.7部を主成分と

する固型分濃度 2 0 %の水性分散液をロッドコーターを 用いて乾燥固型分 4 . 5 g/m²となるように塗工、乾燥し、 カレンダー仕上げしてインクジェット記録シート を作 製した。

5 比較例21

実施例25で使用した20%の水性分散液をエアーナイフコーターを用いて塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分は、7.0g/m²であった。

10 上記の実施例 1 9 ~ 2 5 及び比較例 1 6 ~ 2 1 で作製したインクジェット記録シートについて、評価した結果を表 4 に示した。

表 4

	実施例 又は比較例	インク 吸収性	画像農度	鮮明性	<b>被覆率</b> (%)	ドット 形状保数
	実施例19	A	1.45	A	8 2	1.10
5	実施例20	A	1.48	A	8 8	1.08
	実施例21	A	1.57	A	9 8	1.06
	比較例16	c	1.20	С	6 3	1.30
	比較例17	A	1.52	A	9 8	1.07
10	· 実施例22	A	1.44	A	9 1	1.10
	実施例23	A	1.33	A	8 2	1.11
	実施例24	A	1.38	A	8 5	1, 10
	比較例18	В	1.32	С	6 9	1.22
15	比較例19	А	1.34	С	8 1	1.23
	比較例20	В	1.09	С	4 2	1.48
	実施例 2:5	A	1.50	A	9 3	1.10
	比較例21	А	1.41	A	9 5	1.08
20				··· <del>·</del>		

表4の結果より、本発明のインクジェット記録シートは、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小25 さく真円に近い記録ドット形状を示していた。

10

実施例19~21及び比較例16~17では、同一のバインダー量を使用した例であるが、比較例16は塗液濃度が低いため所定量塗工できず、不良であった。反対に、比較例17は、良好な評価結果であったが、塗液濃度が高いため所定量以上に塗工され、普通紙の取扱いとしては好ましくなかった。

実施例22及び実施例23では、未処理原紙とサイズ 処理原紙とを比較したが、サイズ処理原紙を使用した方 が同一の塗液濃度でも塗工量を多くでき、種々の特性で も良好であった。

実施例24及び比較例18~20では、使用する素材を代えた例であるが、本発明以外の素材を使用した場合にはいずれも劣った。

実施例25及び比較例21では、塗工装置を代えた例であるが、比較例21で使用したエアーナイフコーターで作製した場合に、良好な評価結果であったが、塗液濃度が高いため所定量以上に塗工され、普通紙の取扱いとしては好ましくなかった。

[実施例26~32及び比較例22~27]

20 実施例26

濾水度 4 5 0 m 1 c s f の L B K P 9 0 部、濾水度
 4 8 0 m 1 c s f の N B K P 1 0 部からなるパルプスラリーに、カオリン 9 部、カチオン澱粉 0 . 8 部、硫酸バンド 0 . 4 部、アルキルケテンダイマー 0 . 1 0 部を添
 25 加して、パルプスラリーを p H 8 . 2 に調整し、長網抄

紙 機 で 抄 造 乾 燥 し て 坪 量 8 5 g/m²の 原 紙 を 作 製 し 、 続 い てインク受理層の組成物として、針状のコロイダルシリ カをシリカ(SiOa換算)に対しAlaOa換算で約 6 . 2 重量 % の酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム 水 和 物 に よ り 変 性 し た 針状のカチオン変性コロイダルシリカの10%水分散液 (粒径;幅10~20nm×長さ50~200nm、カ チオン荷電量 0. 4 1 meq./g) 1 0 0 0 部、接着剤とし てポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、 クラレ社製) 50部、染料定着剤としてカチオン性樹脂 の60%水溶液(ポリフィックス601、カチオン荷電 10 量 6 . 9 meq./g、昭和高分子社製) 1 6 . 7 部を主成分 とする固型分濃度10%の水性分散液をトランスファロ ールコーターを用いて乾燥固型分1.5g/m²となるよう に塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインク 15 ジェット記録シートを作製した。

実施例27

20

実施例26のインク受理層組成物を固型分濃度15% とし、乾燥固型分の量を2.5g/m²となるようにトランスファロールコーターを用いて塗工した以外は実施例26と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。 実施例28

実施例26のインク受理層組成物を固型分濃度20% とし、乾燥固型分の量を5.0g/m²となるようにトランスファロールコーターを用いて塗工した以外は実施例2 256と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例22

実施例26のインク受理層組成物を固型分濃度5%とし、乾燥固型分の量を0.3g/m²となるようにトランスファロールコーターを用いて塗工した以外は実施例26と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 2 3

実施例26のインク受理層組成物を固型分濃度25% とし、乾燥固型分の量を6.5g/m²となるようにトランスファロールコーターを用いて塗工した以外は実施例2 106と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。 実施例29

実施例26のインク受理層塗液の代わりに、柱状のコ ロイダルシリカをシリカ(Si〇₂換算)に対しAl₂ 〇。換算で29.5重量%の酸化アルミニウム水和物に より変性した柱状のカチオン性コロイダルシリカの10 15 %水分散液(粒径;幅 4 0 n m×長さ 1 0 0 ~ 3 0 0 n m、カチオン荷電量1. 9 0 meq./g) 1 0 0 0 部、接着 剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA 117、クラレ社製)100部、染料定着剤としてカチ オン性樹脂の60%水溶液(ポリフィックス601、カ 20 チオン荷電量 6. 9 meq./g、昭和高分子社製) 1 6. 7 部を主成分とする固型分濃度10%の水性分散液をトラ ンスファロールコーターを用いて乾燥固型分1.3g/m² となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げし てインクジェット記録シートを作製した。 25

実施例30

実施例26と同様に抄造した後、サイズプレスにより酸化澱粉を0.5g/m²となるように塗工、乾燥し、カレンダー仕上げして実施例30に使用するサイズ原紙とした。続いて、実施例29の10%水性分散液を使用し、同一条件で塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分は、2.1g/m²であった。

実施例31

10 実施例26のインク受理層塗液の代わりに、実施例29で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの10%水分散液(粒径:幅40nm×長さ100~300nm、カチオン荷電量1.90meq./g)1000部、接着剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA1517、クラレ社製)150部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶液(ポリフィックス601、カチオン荷電量6.9meq./g、昭和高分子社製)16.7部を主成分とする固型分濃度15%の水性分散液をトランスファロールコーターを用いて乾燥固型分2.0g/m²2となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 2 4

実施例31で使用した柱状のカチオン性コロイダルシ リカの代りに、球状のコロイダルシリカをシリカ 25 (SiO2換算)に対しAl2O3換算で12.5重量

%の酸化アルミニウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダルシリカの30%水分散液(一次粒子径80nm、カチオン荷電量0.80meq./g)を333部使用した以外は実施例31と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分2.0g/m²であった。

比較例25

実施例31で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、針状のコロイダルシリカの10%水分散10 液(粒径;幅10~20nm×長さ50~200の凝集体、カチオン荷電量-0.02meq./g)を1000部使用した以外は実施例31と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分2.0g/m²であった。

15 比較例26

実施例31で使用した柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの30%水分散液(ニップシルE220A、日本シリカ工業製、平均粒子径1.0μm、カチオン荷電量-0.09meq./g)を333部使用した以外は実施例31と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分1.8g/m²であった。

実施例32

実施例26のインク受理層塗液の代わりに、実施例2 25 9で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの10% 水分散液(粒径:幅40nm×長さ100~300nm、カチオン荷電量1.90meq./g)1000部、接着剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、クラレ社製)200部、染料定着剤としてカチオン
5 性樹脂の60%水溶液(ポリフィックス601、カチオン荷電量6.9meq./g、昭和高分子社製)16.7部を主成分とする固型分濃度20%の水性分散液をトランスファロールコーターを用いて乾燥固型分4.5g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例27

15

実施例32で使用した20%の水性分散液をエアーナイフコーターを用いて塗工、乾燥し、カレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。この時、乾燥固型分は、5.5g/m²であった。

上記の実施例26~32及び比較例22~27で作製したインクジェット記録シートについて、評価した結果を表5に示した。

表 5 .

	実施例 又は比較例	インク 吸収性	直像農度	鮮明性	被覆率 (%)	ドット 形状係数
	実施例26	A	1.42	А	8 1	1. 12
5	実施例27	A	1.46	A	8 6	1.09
	実施例28	A	1.55	A	9 7	1.05
	比較例22	С	1.17	С	6.1	1.34
	比較例23	A	1.50	Α	9 6	1.08
1 0	実施例29	А	1.32	A	8 0	1. 13
	実施例30	A	1.43	A	8 9	1.11
	実施例31	A	1.37	A	8 4	1.11
	比較倒24	В	1.30	С	6 6	1.24
15	比較例25	А	1.32	С	7 9	1.25
	比較例26	В	1.06	С	4 1	1.50
	実施例32	A	1.48	Ä	9 2	1.10
	比較例27	A	1.45	A	9 3	1.09
20						

表5の結果より、本発明のインクジェット記録シートは、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小25 さく真円に近い記録ドット形状を示していた。

実施例26~28及び比較例22~23では、同一のバインダー量を使用した例であるが、比較例22は塗液濃度が低いため所定量塗工できず、不良であった。反対に、比較例23は、良好な評価結果であったが、塗液濃度が高いため所定量以上に塗工され、普通紙の取扱いとしては好ましくなかった。

実施例29及び実施例30では、未処理原紙とサイズ 処理原紙とを比較したか、サイズ処理原紙を使用した方 が同一の塗液濃度でも塗工量を多くでき、種々の特性で も良好であった。

実施例31及び比較例24~26では、使用する素材を代えた例であるが、本発明以外の素材を使用した場合にはいずれも劣った。

実施例32及び比較例27では、塗工装置を代えた例15 であるが、比較例27で使用したエアーナイフコーターで作製した場合に、良好な評価結果であったが、塗液濃度が高いため所定量以上に塗工され、普通紙の取扱いとしては好ましくなかった。

[実施例33~39及び比較例28~34]

20 実施例33

[原紙の作製]

濾水度450mlcsfのLBKP90部、濾水度480mlcsfのNBKP10部からなるパルプスラリーに、カオリン9部、カチオン澱粉0.8部、硫酸バ25 ンド0.4部、アルキルケテンダイマー0.10部を添

加して、パルプスラリーをpH8.2に調整し、長網抄紙機で抄造乾燥し、坪量85g/m²の原紙を作製した。なお、予め作製した原紙のカチオン荷電量を測定した結果、0.02meg./100gであった。

5 [インクジェット記録シートの作製]

インク受理層の組成物として、針状のコロイダルシリカをシリカ(Si〇。換算)に対しA1。〇。換算で7.0重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した針状のカチオン性コロイダルシリカの10%水分散液

- 10 (粒径;幅10~20nm×長さ50~200nm、カチオン荷電量0.46meq./g)1000部、接着剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、クラレ社製)50部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶液(ポリフィックス601、カチオン荷電
- 15 量 6.9 meq./g、昭和高分子社製) 1 6.7 部を主成分とする固型分濃度 1 0 %の水性分散液をトランスファーロールコーターを用いて乾燥固型分 0.5 g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェッ
- 20 ト記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、 0.57 meq. / 100gであった。 実施例 3 4

実施例33によるインク受理層の乾燥固型分の量を 2.0g/m²となるように塗工した以外は実施例33と同 25 様にしてインクジェット記録シートを作製した。作製し たインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、2.30 meq./100gであった。

実施例 3 5

5 実施例33によるインク受理層の乾燥固型分の量を4. 5g/m²となるように塗工した以外は実施例33と同様に してインクジェット記録シートを作製した。作製したイ ンクジェット記録シートについて、コロイド滴定法によ り総カチオン荷電量を測定した結果、5.00meq./

比較例28

実施例33によるインク受理層の乾燥固型分の量を0.3g/m²となるように塗工した以外は実施例33と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、0.35meq./100gであった。

比較例29

実施例33で用いた針状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、球状のコロイダルシリカをシリカ(Si〇。換算)に対しA12〇。換算で12.5%重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダルシリカの30%水分散液(一次粒子径80nm、カチオン荷電量0.80meq./g)を333

ト記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、0.75 meq./100gであった。

比較例30

5 実施例 3 4 で用いた針状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、針状のコロイダルシリカの 1 0 %水分散液(粒径;幅10~20 n m×長さ50~200の凝集体、カチオン荷電量-0.02 meq./g)を100 部使用した以外は実施例 3 4 と同様にしてインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、1.30 meq./100gであった。

実施例36

実施例33で作製した原紙を用い、インク受理層の組 成物として、柱状のコロイダルシリカをシリカ (SiO2換算)に対しA12O3換算で29.5重量 %の酸化アルミニウム水和物により変性した柱状のカチ オン性コロイダルシリカの10%水分散液(粒径;幅 40nm×長さ100~300nm、カチオン荷電量1. 20 90meq./g)1000部、接着剤としてポリビニルアル コールの10%水溶液(PVA117、クラレ社製) 50部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶 液(ポリフィックス601、カチオン荷電量6.9meq. /g、昭和高分子社製)50部を主成分とする固型分濃度 分1. 0g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、

 $5 \ 3 \ 4 \ 0 \ \text{meq.} / 100 \ \text{g} \ \text{c} \ \text{b} \ \text{o} \ \text{c} \ \text{o}$ 

比較例 3 1

実施例36で用いた柱状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの30%水分散液(ニップシルE220A、日本シリカ工業製、平均粒子径1.0μm、10カチオン荷電量-0.09meq./g)を333部使用した以外は実施例36と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、1.70meq./100gであった。

15 比較例32

20

実施例33で抄造乾燥したのみの原紙を、そのまま比較例32のインクジェット記録シートとした。このインクジェット記録シートとした。コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、0.02 meq./100gであった。

実施例37

[原紙の作製]

濾水度450m1csfのLBKP90部、濾水度480m1csfのNBKP10部からなるパルプスラリ
 25 一に、填料として軽質炭酸カルシウム(TP-121、

[インクジェット記録シートの作製]

上記により作製した原紙を用いて、実施例42と同一のインク受理層を乾燥固形分の量として5.0g/m²塗工した以外は実施例42と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、19.50meq./100gであった。

15 比較例33

実施例36によるインク受理層の乾燥固型分の量を5.5g/m²となるように塗工した以外は実施例36と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法20により総カチオン荷電量を測定した結果、21.10meq./100gであった。

実施例38

実施例37で作製した原紙を用い、インク受理層の組成物として、柱状のコロイダルシリカをシリカ (SiO2換算)に対しA12O3換算で17.5重量 %の酸化アルミニウム水和物により変性した柱状のカチオン性コロイダルシリカの10%水分散液(粒径:幅40nm×長さ100~300nm、カチオン荷電量1.13meq./g)1000部、接着剤としてポリビニルアル5コールの10%水溶液(PVA117、クラレ社製)200部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の30%水溶液(スミレーズレジン1001、カチオン荷電量3.5meq./g、昭和高分子社製)33部を主成分とする固型分濃度10%の水性分散液をエアーナイフコーターを用いて乾燥固型分3.0g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。作製したインクジェット記録シートについて、コロイド滴定法により総カチオン荷電量を測定した結果、7.25meq./100gであった。

15 実施例39

実施例38と同一のインク受理層組成物を固型分濃度4%の水性分散液として、サイズプレスを用いて乾燥固型分0.5g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

- - 4. 0.5 meq. / 100 gであった。

比較例 3 4

実施例 3 7 で抄造乾燥したのみの原紙を、そのまま比 25 較例 3 4 のインクジェット記録シートとした。このイン クジェット記録シートについて、コロイド滴定法により 総カチオン荷電量を測定した結果、3.50meq./100g であった。

上記の実施例33~39及び比較例28~34で作製 5 したインクジェット記録シートについて、評価した結果 を表6に示した。

表 6

	実施例 又は比較例	総カチオン荷電量 (meq./   100g)	インク吸収性	画像農度	鮮明性	被覆率 (%)	ドット 形伏係数
5	実施例33	0.57	А	1.33	В	7 5	1.14
	実施例34	2.30	А	1.41	Α	8 6	1.09
	実施例35	5.00	A	1.56	А	9 6	1.06
	比較例28	0.35	С	1.24	С	6 5	1.27
	比較例29	0.75	В	1.26	С	7 3	1.21
10	比較例30	1.30	С	1.29	С	8 4	1.28
	実施例 3 6	3.40	Α	1.38	A	7 9	1. 12
	比較例 3 1	1.70	С	1.08	C	4 0	1.48
	比較例 3 2	0.02	D	1.02	D	0	1.98
15					<u></u>		
	実施例37	19.50	Α	1.56	Α	99	1.05
	比較例33	21.10	Α	1.55	Α	100	1.06
	実施例38	7. 25	A	1. 32	A	9 1	1.10
20	実施例39	4.05	Α	1.30	A	7 5	1.13
	比較例34	3 5 0	C	1.06	D	0	1.76

表 6 の結果より、本発明のインクジェット記録シート 25 は、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、

画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小さく真円に近い記録ドット形状を示していた。

又、実施例34及び比較例30の比較では、同一塗工量であるが、本発明外の素材を使用した比較例30のインクジェット記録シートは、ドット形状係数が大きく、インク吸収性、鮮明性も共に劣った。比較例31のインクジェット記録シートは、本発明外の粉体シリカを用いた場合であるが、いずれの特性においても劣った。

実施例37及び比較例33のインクジェット記録シートの比較では、実施例37のインクジェット記録シート20 の総カチオン荷電量が、本発明の範囲内にあり、いずれの特性も優れていた。一方、比較例33のインクジェット記録シートは、塗工量を多くした場合であるが、それに伴って総カチオン荷電量も本発明の範囲からはずれた。特性的には、良好な評価結果であったが、普通紙の取扱25 いとしては好ましくなかった。

1, 🔾

比較例32及び比較例34では、原紙をそのままインクジェット記録シートとして扱った場合であるが、いずれの特性においても劣った。

[実施例40~44及び比較例35~42]

5 調製例 1

公知の方法、例えば、特開平4-11094号公報に 準拠した方法によりポリビニルアミン共重合体の合成を 撹拌機、窒素導入管及び冷却管を備えた反応 行った。 装置に、N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルの 10 モル比が 4 5 / 5 5 である原料単体 4 g と脱塩水 35.9gとを仕込んだ。窒素ガス気流中で撹拌しなが ら60℃に昇温した後、10重量%の2、2′ーアゾビ - ス - 2 - アミジノプロパン・2塩酸塩水溶液0. 12g を添加した。撹拌下、60℃にて3時間保持し、共重合 体を得た。この時のモノマー反応率は約93%であった。 15 更に、共重合体中のホルミル基に対して当量の濃塩酸を 添加し、撹拌しつつ75℃、8時間保持して共重合体を 加水分解した。得られた共重合体溶液をアセトン中に添 加し、析出させ真空乾燥したポリビニルアミン共重合体 を脱塩水に溶解させた。ポリビニルアミン共重合体の重 20 量平均分子量は、約8万であった。ビニルアミンのモル 比は、分析化学便覧に記載された銅-(エチレンジニト 口)四酢酸による第一アミンの定量方法に従って測定し たところ、約40モル%であった。

25 調製例2

N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルのモル比を24/78に変更した以外は、調製例1と同一の方法によりポリビニルアミン共重合体を得た。ポリビニルアミン共重合体の重量平均分子量は約8万、ビニルアミンのモル比は20モル%であった。

# 調製例3

Nービニルホルムアミドとアクリロニトリルのモル比を24/78に変更し、重合時間を1時間とした以外は調製例1と同一の方法によりポリビニルアミン共重合体10を得た。ポリビニルアミン共重合体の重量平均分子量は約3万、ビニルアミンのモル比は20モル%であった。

#### 調製例 4

N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルのモル比を12/88に変更した以外は、調製例1と同一の方法によりポリビニルアミン共重合体を得た。ポリビニルアミン共重合体の重量平均分子量は約7万、ビニルアミンのモル比は約10モル%であった。

### [原紙の作製]

 濾水度380mlcsfのLBKP70部と450m
 1 csfのNBKP30部からなるパルプスラリーに、 塡料として軽質炭酸カルシウム(商品名: TP121、 奥多摩工業社製)10部、硫酸バンドを0.6部、アルキルケテンダイマー(商品名: サイズパインK903、 荒川化学社製)を0.1部、両性でんぷん(商品名:
 25 Cato3210、王子ナショナル社製)を0.8部を . . . . 3

添加して、長網抄紙機で抄造乾燥し、マシンカレンダー 仕上げをして、坪量85g/m2の原紙を作製した。

[ポリビニルアミン共重合体を使用した原紙]

上記で作製した原紙配合中に、表7のようにポリビニ ルアミン共重合体の種類及び使用量を代え、ポリビニル 5 アミン共重合体を使用した原紙を作製した。

表 7

分子量 モル比 使用量 ポリビニルアミン 原紙 (%) (部) 共重合体 なし 原紙1 10 4 0 調製例! 約8万 1 原紙2 調製例1 約8万 4 0 3 原紙3 約8万 2 0 3 原紙 4 調製例2 調製例3 約3万 20 原紙5 調製例4 約7万 1 0 3 原紙 6

15

25

# 実施例40

上記により作製した原紙2を使用し、インク受理層を 途工してインクジェット記録シートを作製した。 20

インク受理層の組成物として、針状のコロイダルシリ カをシリカ(SiO。換算)に対しAl。〇。換算で 7.0重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した 針状のカチオン性コロイダルシリカの10%水分散液 (粒径;幅10~20nm×長さ50~200nm、カ

チオン荷電量 0.4 6 meq./g) 1000部、接着剤としてポリビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、クラレ社製)50部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の60%水溶液(ポリフィックス601、カチオン荷電量6.9 meq./g、昭和高分子社製)16.7部を主成分とする固型分濃度10%の水性分散液をトランスファーロールコーターを用いて乾燥固型分3.0g/m²となるように塗工、乾燥し、マシンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作製した。

# 10 実施例41

上記により作製した原紙3を使用し、インク受理層を 塗工してインクジェット記録シートを作製した。

インク受理層の組成物として、柱状のコロイダルシリ カをシリカ(Si〇。換算)に対しAl。O。換算で 29.5重量%の酸化アルミニウム水和物により変性し 15 た柱状のカチオン性コロイダルシリカの 1 0 %水分散液 (粒径;幅40nm×長さ100~300nm、カチオ ン荷電量1. 9 0 meq./g) 1 0 0 0 部、接着剤としてポ リビニルアルコールの10%水溶液(PVA117、ク ラレ社製) 5 0 部、染料定着剤としてカチオン性樹脂の 20 6 0 %水溶液 (ポリフィックス 6 0 1 、カチオン荷電量 6. 9 meq./g、昭和高分子社製)34部を主成分とする 固型分濃度10%の水性分散液をサイズプレスを用いて 乾燥固型分0. 5g/m²となるように塗工、乾燥し、マシ ンカレンダー仕上げしてインクジェット記録シートを作 25

製した。

実施例42

実施例41によるサイズプレスをロッドコーターとし、 塗工量を1.0g/m²とした以外は実施例41と同様にし てインクジェット記録シートを作製した。

**実施例43** 

実施例41によるサイズプレスをエアーナイフコーターとし、インク受理層塗液を15%とし、塗工量を5.0g/m²とした以外は実施例41と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 3 5

実施例41による塗工量を0.3g/m²とした以外は実施例41と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

15 比較例36

実施例 4 1 によるサイズプレスをエアーナイフコーターとし、インク受理層塗液を 1 5 % とし、塗工量を 5 . 5 g/m²とした以外は実施例 4 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

20 実施例44

上記により作製した原紙 4 を使用し、実施例 4 0 によるトランスファーロールコーターをロッドコーターとした以外は実施例 4 0 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

25 比較例37

実施例44で用いた針状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、球状のコロイダルシリカをシリカ (SiO2換算)に対しA12O3換算で12.5%重量%の酸化アルミニウム水和物により変性した球状のカチオン性コロイダルシリカの30%水分散液(一次粒子径80nm、カチオン荷電量0.80meq./g)を333部使用した以外は実施例44と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例38

10 実施例 4 4 で用いた針状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、針状のコロイダルシリカの 1 0 %水分散液(粒径;幅 1 0 ~ 2 0 n m × 長さ 5 0 ~ 2 0 0 の凝集体、カチオン荷電量 - 0 . 0 2 meq./g)を 1 0 0 0 部使用した以外は実施例 4 4 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例 3 9

実施例44で用いた針状のカチオン性コロイダルシリカの代りに、粉体シリカの30%水分散液(ニップシルE220A、日本シリカ工業製、平均粒子径1.0μm、20カチオン荷電量-0.09meq./g)を333部使用した以外は実施例44と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

比較例40~42

実施例44で用いた原紙4の代りに、原紙5、原紙6、 25 原紙1を使用した以外は実施例44と同様にして、それ ぞれ比較例40、比較例41、比較例42のインクジェット記録シートを作製した。

上記の実施例40~44及び比較例35~42で作製したインクジェット記録シートについて、評価した結果を表8に示した。なお、耐水性の評価方法については、次のとおりである。

## [耐水性]

耐水性は、マゼンタインクで文字及び罫線印字した部分に、蒸留水を1滴たらし、放置乾燥後、にじみの程度 10 を目視で判定した。なお、評価基準として、Aは特性が良好、Bは実用上問題ない範囲で良好、Cは不良を示す。

表 8

	実施例又は 比較例	インク 吸収性	画像濃度	鮮明性	被覆率 (%)	ドット 形状係数	鲜明性
	実施例 4 0	A	1.44	В	8 9	1.08	A
5	実施例41	A	1.34	A	7 7	1.13	A
	実施例 4 2	A	1.35	A	8 3	1.11	A
	実施例 4 3	A	1.46	A	9 5	1.09	A
	比較例35	В	1.23	C	6 9	1. 25	A
	比較例36	A	1.48	A	9 8	1.10	A
10							
	実施例 4 4	A	1.46	A	8 8	1.09	A
	比較例37	В	130	C	7 2	1.20	A
	比較例38	c	1.23	С	8 1	1.25	В
	比較例39	c	1.12	С	4 6	1.46	В
15	· .				<del></del>		
	比較例40	A	1.45	Α	8 7	1.10	C
	比較例41	A	1.44	A	8 5	1.12	c
	比較例 4 2	A	1.43	A	8 6	1.11	c
Į							

25

表8の結果より、本発明のインクジェット記録シートは、輪郭塗工した塗層の被覆率が高く、インク吸収性、画像濃度、鮮明性共に良好であり、ドット形状係数も小さく真円に近い記録ドット形状を示し、耐水性に優れていた。

実施例41~43及び比較例35~36の比較では、同一の柱状カチオン性コロイダルシリカを使用した例であるが、塗工量の少ない比較例35のインクジェット記録シートは、ドット形状係数が大きく、鮮明性も劣った。 5 一方、比較例36のインクジェット記録シートは、塗工量を多くした場合であるが、特性的には好ない評価結果であったが、普通紙の取扱いとしては好ましくなかった。実施例44及び比較例37~39の比較では、同一塗工量であるが、本発明外の素材を使用した各比較例のインクジェット記録シートは、ドット形状係数が大きく、鮮明性に劣った。

比較例40~42のインクジェット記録シートについては、使用した原紙が本発明外の場合であり、他の特性は優れているものの、耐水性に劣った。

15 〔産業上の利用可能性〕

本発明のインクジェット記録シートは、非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とするインク受理層成分からなり、支持体上に輪郭塗工された該インク受理層を備えてなるものであり、更に、総カチオン荷電量の規定、20 又は、特定のポリビニルアミン共重合体を含有する支持体の使用によって、インクの滲みムラがなくインク吸性に優れ、記録された画像の濃度や鮮明性が高く、真円に近い記録ドットが得られ、更に耐水性の優れた微塗エタイプのインクジェット記録シートである。

### 請 求 の 範 囲

- 1. 支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とする塗層であり、且つ該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量 0. 5~5. 0 g/m²の塗層であることを特徴とするインクジェット記録シート。
- 2. 輪郭塗工された塗層が、支持体表面に70%以上 10 の被覆率で被覆された塗層である請求の範囲第1項記載 のインクジェット記録シート。
  - 3. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーを主体とする組成物で構成されてなる請求の範囲第1項記載のインクジェット記録シート。
- 4. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ100重量部に対してバインダーが5~20重量部である請求の範囲第3項記載のインクジェット記録シート。
- 5. インク受理層が、4~20重量%からなる塗液濃 20 度のインク受理層組成物を支持体上に塗工して得られた 請求の範囲第1項記載のインクジェット記録シート。
  - 6. インク受理層が、4~10重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで塗工して得られた請求の範囲第5項記載のインクジェット記録シート。

- 7. インク受理層が、10~20重量%からなる塗液 濃度のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーター で塗工して得られた請求の範囲第5項記載のインクジェット記録シート。
- 5 8. インク受理層が、10~20重量%からなる塗液 濃度のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロ ールコーターで塗工して得られた請求の範囲第5項記載 のインクジェット記録シート。
- 9. 非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状或は柱10 状のものである請求の範囲第1項記載のインクジェット記録シート。
- 10. 該支持体が、Nービニルホルムアルデヒドとアクリロニトリルを共重合反応させ、分子量 50,000 以上、ビニルアミンのモル比 20モル%以上であるポリ 15 ビニルアミン共重合体を含有する請求の範囲第1項記載のインクジェット記録シート。
- 1. 支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受理層成分が非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とし、該インク 受理層が該支持体表面に沿って輪郭塗工された塗工量 0. 5~5. 0 g/m²の塗層であり、且つ該記録シートの総カチオン荷電量が 0. 5~2 0 meq. / 100gであるインクジェット記録シート。
- 1 2. 輪郭塗工された塗層が、支持体表面に70%以 25 上の被覆率で被覆された該塗層である請求の範囲第11

20

項記載のインクジェット記録シート。

- 13. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーを主体とする組成物で構成されてなる請求の範囲第11項記載のインクジェット記録シート。
- 14. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ100重量部に対してバインダーが5~20重量部である請求の範囲第11項記載のインクジェット記録シート。
- 10 15. インク受理層が、4~20重量%からなる塗液 濃度のインク受理層組成物を塗工して得られた請求の範 囲第12項記載のインクジェット記録シート。
- 1 6. インク受理層が、4~10重量%からなる塗液 濃度のインク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで 15 塗工して得られた請求項15項記載のインクジェット記 録シート。
  - 17. インク受理層が、10~20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーターで塗工して得られた請求の範囲第15記載のインクジェット記録シート。
    - 18. インク受理層が、10~20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロールコーターで塗工して得られた請求の範囲第15項記載のインクジェット記録シート。
- 25 19. 非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状或

は柱状のものである請求の範囲第12項記載のインクジェット記録シート。

20. 該支持体が、N-ビニルホルムアミドとアクリロニトリルを共重合反応させ、分子量 50,000以上、ビニルアミンのモル比 20モル%以上であるポリビニルアミン共重合体を含有する請求の範囲第11項記載のインクジェット記録シート。

21. 支持体上にインク受理層を塗設してなるインクジェット記録シートにおいて、該支持体が、N-ビニル10 ホルムアミドとアクリロニトリルを共重合反応させ、分子量5000以上、ビニルアミンのモル比20モル%以上であるポリビニルアミン共重合体を含有してなるものであり、該インク受理層成分が非球状カチオン性コロイダルシリカを主体とし、該インク受理層が該支持体表15 面に沿って輪郭塗工された塗工量0.5~5.0g/m²の塗層であるインクジェット記録シート。

22. インクジェット記録シートの総カチオン荷電量が、0.5~20meq./100gである請求の範囲第21項記載のインクジェット記録シート。

20 23. 輪郭塗工された塗層が、支持体表面に70%以上の被覆率で被覆された塗層である請求の範囲第21項 記載のインクジェット記録シート。

24. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ及びバインダーを主体とする組成物で構成されて 25 なる請求の範囲第21項記載のインクジェット記録シー

ト。

- 25. インク受理層が、非球状カチオン性コロイダルシリカ100重量部に対してバインダーが5~20重量部である請求の範囲第24項記載のインクジェット記録シート。
- 26. インク受理層が、4~20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を塗工して得られた請求の範囲第21項記載のインクジェット記録シート。
- 27. インク受理層が、4~10重量%からなる塗液 10 濃度のインク受理層組成物を支持体上にサイズプレスで 塗工して得られた請求の範囲第26項記載のインクジェ ット記録シート。
- 28. インク受理層が、10~20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にロッドコーターで塗工して得られた請求の範囲第26項記載のインクジェット記録シート。
- 29. インク受理層が、10~20重量%からなる塗液濃度のインク受理層組成物を支持体上にトランスファロールコーターで塗工して得られた請求の範囲第26項 20 記載のインクジェット記録シート。
  - 30. 非球状カチオン性コロイダルシリカが、針状或は柱状のものである請求の範囲第21項記載のインクジェット記録シート。

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/00761

	Int. Cl <sup>5</sup> B41M5/00				
	to International Patent Classification (IPC) or to bot	h national classification and IPC			
	LDS SEARCHED ocumentation searched (classification system followed by	ov classification symbols)			
i	. C1 <sup>5</sup> B41M5/00	y classification symbols)			
Int.	. C19 B41M5/00				
Documental	tion searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included in the	ne fields searched		
Jits	suyo Shinan Koho 190	65 - 1993			
	ai Jitsuyo Shinan Koho 19°		terms used)		
) Sieculouie C	and case comparing during the international search (name	or data dase and, where practicable, scarch	arms usca)		
C POCT	B.C. T. COMO DE DE DE DE DE LEMANT		·····		
<del></del>	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where a	ippropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	JP, A, 63-178074 (Dainic F	(.K.),	1-30		
	July 22, 1988 (22, 07, 88)				
	& US, A, 5085932 & EP, A1, 262228 & AU, A1, 7208287 & WO, A1, 8706194				
•••					
Y	JP, A, 1-299839 (Dainippor December 4, 1989 (04. 12.		1-30		
	Claim, lines 11 to 13, upp				
	page 3, (Family: none)	1			
Y	JP, A, 4-189173 (Toray Ind		1-30		
	July 7, 1992 (07. 07. 92),				
	Upper right column, page 4	(Family: none)			
Y	JP, A, 64-8085 (Sumitomo C		10,		
	January 12, 1989 (12. 01. Lines 1 to 8, lower right		20-30		
	lines 7 to 10, lower left				
	(Family: none)				
X Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
•	* Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority				
	A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention				
	E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be				
cited to	establish the publication date of another citation or other eason (as specified)	Step when the document is taken atom			
special reason (as specified)  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination					
"P" documen	P" document published prior to the international filing date but later than				
the priority date claimed "&" document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search report					
August 1, 1994 (01. 08. 94) August 9, 1994			. 08. 94)		
Name and m	ailing address of the ISA/	Authorized officer			
Japan	nese Patent Office				
Facsimile No	<b>5.</b>	Telephone No.			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP94/00761

		·	P94/00/61
	ation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant	ant passages	Relevant to claim No
<b>Y</b>	JP, A, 61-280983 (Teijin Ltd.), December 11, 1986 (11. 12. 86), Lower left column, page 2 to upper left page 3, (Family: none)	t column,	3, 4, 13, 14 24, 25
Y	JP, B2, 4-52786 (Kuraray Co., Ltd.), August 24, 1992 (24. 08. 92), Lines 31 to 41, column 6, (Family: none	e) '	6-8, 16-18, 27-29
Y	JP, A, 62-156984 (Canon Inc.), July 11, 1987 (11. 07. 87), Lines 14 to 17, column 7, (Family: none	e)	6-8, 16-18, 27-29
Y	JP, A, 63-317380 (Canon Inc.), December 26, 1988 (26. 12. 88), Lines 17 to 20, upper right column, pag (Family: none)	re 3,	6-8, 16-18, 27-29
Y	JP, A, 4-4181 (Asahi Glass Co., Ltd.), January 8, 1992 (08. 01. 92), Lines 1 to 6, lower right column, page (Family: none)	2,	6-8, 16-18, 27-29
		·	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP

94/00761

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. CL<sup>5</sup> B41M5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. CL<sup>5</sup> B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 1965-1993年1971-1993年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

#### C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 63-178074(ダイニック株式会社), 22.7月、1988(22.07.88) &US, A, 5085932&EP, A1, 262228 &AU, A1, 7208287&WO, A1, 8706194	1-30
Y	JP, A, 1-299839(大日本印刷株式会社), 4.12月.1989(04.12.89), 特許請求の範囲,第3頁左上欄,第11-13行 (ファミリーなし)	1-30

#### ✔ C個の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「し」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の I 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

	、関連すると認められる文献	
		-
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の書
Y	JP, A. 4-189173(東レ株式会社), 7. 7月. 1992(07. 07. 92), 第4頁右上欄(ファミリーなし)	1-30
Y	JP, A, 64-8085 (住友化学工業株式会社), 12.1月.1989(12.01.89), 第2页右下欄, 第1-8行, 第3頁左下欄, 第7-10行 (ファミリーなし)	1 0, 2 0 — 3 0
Y	JP, A, 61-280983(帝人株式会社), 11.12月.1986(11.12.86), 第2頁左下欄一第3頁左上欄(ファミリーなし)	3, 4, 13, 14 24, 25
Y	JP, B2, 4-52786(株式会社 クラレ), 24.8月.1992(24.08.92), 第6編, 第31-41行(ファミリーなし)	6-8, 16-18, 27-29
Y	JP, A, 62-156984(キャノン株式会社), 11.7月.1987(11.07.87), 第7欄, 第14-17行(ファミリーなし)	6-8, 16-18, 27-29
Y	JP, A, 63-317380 (キャノン株式会社), 26.12月.1988(26.12.88), 第3頁右上欄, 第17-20行(ファミリーなし)	6-8, $16-18,$ $27-29$
Y	JP, A, 4-4181 (旭硝子株式会社), 8.1月,1992(08.01.92), 第2頁右下欄,第1-6行(ファミリーなし)	6-8, 16-18, 27-29
		·